

PATENT ABSTRACT OF JAPAN

(11)Publication No. : 07-502779

(43)Date of publication of application: 1995. 3. 23

(21)Application No. : 05-519891

(22)Date of filing : 1993. 5. 13

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ORGANOPOLYSILOXANE RESIN

(57) Abstract

A process for producing organopolysiloxane resin is characterized by the following steps. In a first step, a silane having the formula (I): R_3SiOR_1 , and/or its hydrolysate, and a silane having the formula (II): $Si(OR_2)_4$, and/or its partial hydrolysate, in which R, R_1 and R_2 have the meaning given in the first claim, as well as if required other organosilicic compounds, are reacted with water in the presence of acid, and the resulting alcohol is at least partially distilled. In a second step, the homogeneous reaction mass from the first step is reacted in the presence of bases and water-insoluble organic solvents, and the water and alcohols are removed by distillation. In a third step, the homogeneous reaction mass from the second step is neutralized with an acid, the possibly remaining water and alcohol are removed by distillation and the precipitated salt resulting from the neutralization is removed. If required, the homogenous reaction mass from the third step is freed in a fourth step from the water-insoluble organic solvent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-502779

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)3月23日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 77/06	NUB	8319-4 J	
77/34	NUB	8319-4 J	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-519891
(86) (22) 出願日 平成5年(1993)5月13日
(85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)11月10日
(86) 国際出願番号 PCT/EP 93/01201
(87) 国際公開番号 WO 93/23455
(87) 国際公開日 平成5年(1993)11月25日
(31) 優先権主張番号 P 4 2 1 6 1 3 9 8
(32) 優先日 1992年5月15日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, J P, KR, RU, U A, US

(71) 出願人 ワツカー・ゲーミ ゲゼルシャフト ミツト・ベシユレンクテル ハフツング
ドイツ連邦共和国 D-81737 ミュンヘン・ハンス・ザイデル・プラッツ 4
(72) 発明者 ヴァイトナー, リヒャルト
ドイツ連邦共和国 D-8263 ブルクハウゼン・リントアッハー・シュトラッセ69
(72) 発明者 マウトナー, コンラート
ドイツ連邦共和国 D-8261 カストル・アイヒェンヴェーク 13
(72) 発明者 ミュラー, ラインハルト
ドイツ連邦共和国 D-8263 ブルクハウゼン・カール・グロス・シュトラッセ12
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 オルガノポリシロキサン樹脂の製造方法

(57) 【要約】

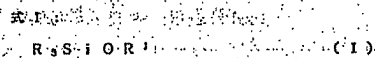
オルガノポリシロキサン樹脂の製造方法において、第1工程で式(I) $R_1Si(OR)_2$ のシランおよび/またはその加水分解物および式(II) $Si(OR)_4$ のシランおよび/またはその部分加水分解物、式中 R_1 および R_2 は請求項1に示した意味を有し、ならびに場合によりさらに有機ケイ素化合物を水と酸の存在で反応させ、その際生じたアルコールを少なくとも一部留去し、第2工程で第1工程で得られた均質の反応材料を塩基ならびに水に不溶性の有機溶剤の存在で反応させ水ならびにアルコールを蒸留により除去し、第3工程で第2工程で得られた均質の反応材料を酸で中和し、場合によりなお存在している水およびアルコールを留去し、中和から生じ、沈殿した塩を除去しならびに場合により第4工程で第3工程で得られた均質の反応材料から水に不溶性の有機溶剤を除去することを特徴とするオルガノポリシロキサン樹脂の製造方法。

特表平7-502779 (2)

請 求 の 範 囲

1. オルガノシリシロキサン樹脂の製造方法において

第1工程で

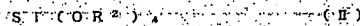


【式中、

Rは同じかまたは異っていてもよくかつ1個の有機基を表わしおよび

R'は1個のアルキル基を表わす]の少なくとも1個のシランおよび/またはその加水分解物 $\text{R}_3\text{Si-O-Si-R}_3$ 、

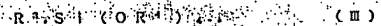
および式(Ⅱ)



【式中、

R^{*}は同じかまたは異っていてもよくかつアルキル基を表わす]の少なくとも1個のシランおよび/またはその部分加水分解物、

ならびに場合により、式(Ⅲ)



【式中、

aは1または2であり、

R^{*}は同じかまたは異っていてもよくかつ1個の有機基を表わしおよび

シリシロキサン樹脂の製造方法。

- 第1工程で酸を、蒸留する前の第1工程の反応材料1.0・0.0 ϕ に対し、0.2~5.0ミリモルの量で使用する請求項1記載の方法。
- 第1工程でHClを、蒸留する前の第1段階の反応材の全重量に対し、1.0・0~15.0.0ppmの量で使用する請求項1または2記載の方法。
- 第2工程で塩基として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミンおよびベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドからなるグループから選んだものを使用する請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。
- 水に不溶性の有機溶剤としてトルエンまたはo,m,p-キシレンを使用する請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。
- ヘキサメチルジシロキサンおよび/またはトリメチルエトキシシロキサンを場合により1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンおよび/またはビニルトリメチルエトキシシランおよびテトラエトキシシランおよび/またはその部分加水分解物と混合して、

第1工程で

水および蒸留前の第1工程の反応材料1.0・0.0 ϕ に対し、酸0.2~5.0ミリモルと混合し、反応材

R^{*}は同じかまたは異っていてもよくかつアルキル基を表わす]のシランおよびその部分加水分解物、

からなるグループから選ばれた有機ケイ素化合物、

および式(Ⅳ)



【式中、

R^{*}は同じかまたは異っていてもよくかつ1個の有機基を表わしおよび

bは3~8の値で整数である]のオルガノ(ポリ)シロキサン、ならびにそれらの混合物、を酸の存在で水と反応させ、その際生じるアルコールを少なくとも一部留去し、

第2工程で

第1工程で得られた均一の反応材料を塩基ならびに少なくとも均一な反応材料を得るのに十分な量の水に不溶性の有機溶剤の存在下で反応させかつ水ならびにアルコールを蒸留により除去し、

第3工程で

第2工程で得られた均一の反応材を酸で中和し、場合によりなお存在する水およびアルコールを留去し、中和から生じた、沈降した塩を除去しならびに場合により第4工程で

第3工程で得られた均質の反応材から水に不溶性の有機溶剤を除去することを特徴とするオルガノ

料の沸とう温度および9.0.0および1.1・0.0hPaの間の圧力で反応させ生じたエタノールを留去し、

第2工程で

第1工程で得られた均一の反応材料を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびメチルアミンからなるグループから選んだ、塩基および水に不溶性の有機溶剤との存在で反応材料の沸とう温度および9.0.0および1.1・0.0hPaの間の圧力で反応させ、その際水ならびにエタノールを完全には留去し、完全に留去し、

第3工程で

第2工程で得られた均質の反応材料を酸で中和し、場合により水およびエタノールを完全に留去しおよび中和の発生し、沈降した塩を留去しならびに場合により

第4工程で

第3工程で得られた反応材を真空雰囲気中で乾燥乾燥する請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

7. ヘキサメチルジシロキサンおよび/またはトリメチルエトキシシランを場合により1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンおよび/またはビニルジメチルエトキシシランおよびテトラエトキシシランおよび/またはその部分加水分解物と混合して

第1工程で

オルガノポリシロキサン樹脂の製造方法

本発明はシランおよび/またはその(部分)加水分解物の加水分解および縮合によるオルガノポリシロキサン樹脂の製造方法ならびにその使用に関する。

オルガノポリシロキサン樹脂の製造方法はすでに公知である。例えばヨーロッパ特許公開第195936号明細書(東レイシロン株式会社; 1986年10月1日発行)には、アルキルシリケートを1官能基のシランで加水分解することによるいわゆるMQ樹脂の製造方法が記載されているが、その照反混混合物は塩化水素少なくとも5重量%を含有しアルキルシリケートを最終成分として緩やかに添加する。さらにヨーロッパ特許公開第294277号明細書(信越化学株式会社; 1988年12月7日発行)には、硫酸を含有する酸での酸性加水分解によるM:Qの高比率を有するMQ樹脂の製造方法が記載されている。ヨーロッパ特許公開第34534号明細書(東レイシロン株式会社; 1989年12月13日発行)では、加水分解および引き続いての縮合により製造されるクロロメチル基含有のオルガノポリシロキサンが記載され、その照反混合の前に加水分解で得られるオルガノポリシロキサンを他の成分の相分離により分離している。アメ

水および、蒸留の前の第1工程の反応材の全重量に対して、HCl 1.0.0-5.0.0ppmと混合し、反応材料の沸とう温度および9.0.0および1.10.0hPaの間の圧力で反応させ、生じたエタノールの全量に対し、生じたエタノールの約7.0重量%を留去し、

第2工程で

第1工程で得られた均質の反応材料を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびメチルアミンからなるグループから選ばれた、塩基および水に不溶性の有機溶剤としてトルエンまたはキシレンの存在で反応材料の沸とう温度および9.0.0および1.10.0hPaの間の圧力で反応させ、その縮水ならびにエタノールを完全ないしは殆ど完全に留去し、

第3工程で

第2工程で得られた均質の反応材料をHClで中和し、水および場合によりエタノールを完全に留去しおよび中和の後に生じ、沈澱した塩を濾別しならびに場合により

第4工程で

第3工程で得られた反応材料を真空雰囲気中で乾燥収縮する。請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

2

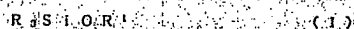
リカ特許第4,605,446号明細書(関西ペイント株式会社; 1986年8月12日発行)ではヒドロキシル基のないシロキサン樹脂の製造方法が記載されていて、そこではアルキルシリケートおよびトリアルゴキシシランを水、硫酸および水に可溶の溶剤の存在で加水分解し引き続いて塩基の添加により縮合させる。さらに特許第p-413,2697-0号を有するドイツ特許公開(Wacker-Chemie, GmbH; 1991年10月1日出版)ではシランないしはその部分的加水分解物の酸性加水分解、塩基性後処理および引き続いての水での沈澱によるオルガノポリシロキサンの製造方法が記載されている。

従って本発明は、オルガノポリシロキサン樹脂を簡単な方法で、良好に再生産できかつ高い空率で製造することができる製造方法を提供することであった。

本発明の対象は、オルガノポリシロキサン樹脂の製造方法であり、該方法は、

第1工程で

式(I)



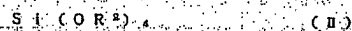
[式中、

R¹は同じかまたは異っていてもよくかつ1個の有機基を表わし、

R²は1個のアルキル基を表わす]の少なくとも1

種のシランおよび/またはその加水分解物R³SiOR⁴、

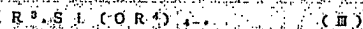
および式(II)



[式中、

R³は同じかまたは異っていてもよくかつアルキル基を表わす]の少なくとも1種のシランおよび/またはその部分加水分解物、

ならびに場合により、式(III)



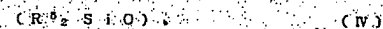
[式中、

aは1または2であり、

R⁵は同じかまたは異っていてもよくかつ1個の有機基を表わしおよび

R⁶は同じかまたは異っていてもよくかつアルキル基を表わす]のシランおよび/またはその部分加水分解物からなるグループから選ばれた有機ケイ素化合物

および式(IV)



[式中、

R⁸は同じかまたは異っていてもよくかつ1個の有機基を表わしおよび

bは3-8の値で整数、有利には4または5である]のオルガノポリシロキサンならびにそれらの混合物。

を酸の存在で水と反応させ、その際生じるアルコールを少なくとも一部留去し、

第2工程で

第1工程で得られた均一の反応材料を塩基ならびに少なくとも均質な反応材料を得るために十分な量の、水に不溶性の有機溶剤の存在下に反応させかつ水ならびにアルコールを蒸留により除去し、

第3工程で

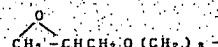
第2工程で得られた均質な反応材料を酸で中和し、場合によりなお存在する水およびアルコールを留去し、中和から生じ、沈降した塩を除去し、かつ場合により第4工程で

第3工程で得られた均一の反応材料から水に不溶性の有機溶剤を除去すること特徴とする。

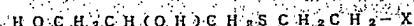
基R、R¹およびR²はそれぞれ互に独立に有利には1〜18個の炭素原子を有する1価の炭化水素基である。

基R、R¹およびR²のための例としては、それぞれ互に独立にアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソ-プロピル基、n-ブチル基、イソ-ブチル基、n-ペンチル基、イソ-ペンチル基、ネオ-ペンチル基、n-ヘキシル基、ヘプタシル基、例えばn-ヘプタシル基、オクタシル基、例えばn-オクタシル基およびイソ-オクタシル基、例えば2, 2, 4

例えばクロロメチル基、3-クロロプロピル基、3-ブromプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基および5, 5, 5, 4, 4, 3, 8, 2-ヘプタフルオロペンチル基、ならびにクロロフェニル基、ジクロロフェニル基およびトリフルオロトリル基、アルカチアルキル基、例えば2-メチルカチエチル基および3-メチルカチプロピル基、ジアルキル基、例えば2-シアリエチル基および3-シアニプロピル基、アシルオキシアルキル基、例えば3-アクリルオキシプロピル基および3-メタクリルオキシプロピル基、アミノアルキル基、例えば3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基およびN-(2-アミノエチル)-3-アミノ-2-メチル-1-プロピル基、アミノアリール基、例えばアミノフェニル基、ヒドロキシアルキル基、例えばヒドロキシプロピル基および式



および



の基である。

基R、R¹およびR²は、それぞれ互に独立に特に有利にはメチル基およびビニル基である。

基R¹、R²およびR³に対する例としては基R、

トリメチルベンチル基、ノニル基、例えばn-ノニル基、デシル基、例えばn-デシル基、ドデシル基、例えばn-ドデシル基、オクタデシル基、例えばn-オクタデシル基、アルケニル基、例えばビニル基、アリル基、n-5-ヘキセニル基、4-ビニルシクロヘキシル基および3-ノルボルネニル基、シクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、シクロヘプタシル基、2, 2, 4-トリメチルベンチル基、ノニル基、例えばn-ノニル基、デシル基、例えばn-デシル基、ドデシル基、例えばn-ドデシル基、オクタデシル基、例えばn-オクタデシル基、アルケニル基、例えばビニル基、アリル基、n-5-ヘキセニル基、4-ビニルシクロヘキシル基および3-ノルボルネニル基、シクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、シクロヘプタシル基、ノルボルネニル基およびメチルシクロヘキシル基、アリール基、例えばフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基およびアントリル基およびフェナントリル基、アルカリール基、例えばo, m, p-トリル基、n-シリル基およびエチルブチル基、アラールキル基、例えばベンジル基、αおよびβ-フェニルエチル基が挙げられる。

基R、R¹またはR²としての置換炭化水素基のための例は、それぞれ互に独立にハロゲン化炭化水素、

R¹およびR²に付したアルキル基に対する例である。

基R¹、R²およびR³は、それぞれ互に独立に有利には1〜4個の炭素原子を有するアルキル基である。

基R¹、R²およびR³は、それぞれ互に独立に特に有利にはメチル基およびエチル基である。

有利には本発明による方法においては、R¹、R²ならびにR³が同じものを表わす。式(I)、(II)のシランおよび場合により(III)ないしそれらの(部分)加水分解物を使用する。

本発明による方法で一般式(II)および(III)のシランの部分加水分解物を使用する場合は、それぞれ15個までの炭素原子を有するそんな物が有利である。

本発明による方法で使用する式(I)のシランないしはその加水分解物、すなわちジシランに対する例としてはトリメチルエドキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(アリル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサンで、その際ヘキサメチルジシロキサンおよび1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサンが特に有利である。

本発明による方法で使用する式(II)のシランに対

する例としてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランおよびテトラローポロキシシランで、その際テトラエトキシシランおよびその部分加水分解物が特に有利である。

本発明による方法で場合ににより使用される式(Ⅲ)のシランに対する例としてはメチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*o*、*m*、*p*-トリルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルジメトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルジエトキシシラン、*o*、*m*、*p*-トリルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシランおよびジメチルジメトキシシランで、その際メチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*o*、*m*、*p*-トリルトリエトキシシランおよびプロピルトリエトキシシランが有利に使用される。

またはその部分加水分解物または(Ⅳ)からなる混合物に水および酸を加えて混合する。

その際本発明による方法の第1段階では水を、そのつど蒸留前の第1工程の反応材料の全重量に対し、有利には5~20重量%、特に有利には8~18重量%の量で使用する。

本発明による方法の第1工程で使用する酸では、またこれまでシランのアルコキシ基との加水分解のために使用したと同じ酸でよい。この種の酸の例としては無機酸、例えばHCl、HClO₄、H₂SO₄、およびH₃PO₄、有機酸、例えば酢酸、ギ酸、プロピオン酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸で、その際HCl、ドデシルベンゼンスルホン酸および*p*-トルエンスルホン酸が有利でHClは特に有利に使用される。

均一な反応材料を達成するためには本発明による方法の第1段階で酸を、それぞれ蒸留前の第1段階の反応材の100.0%に対し、有利には0.2~5.0ミリモル、特に有利には2.5~1.5ミリモルの量で使用する。それより高い濃度では一般に反応材料の均一性を達成することはできない。例えば酸として特に有利なHClを使用の際は、蒸留前の第1工程の反応物の全重量に対し、10.0~50.0 ppmの濃度範囲は有利であるとして製造された。基R¹、R²およびR³の

本発明による方法で場合ににより使用される式(Ⅳ)のオルガノポリシロキサンに対する例としてはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンで、その際オクタメチルシクロテトラシロキサンおよびデカメチルシクロペンタシロキサンが有利である。

式(Ⅲ)のシロキサンないしはその部分加水分解物および/または式(Ⅳ)のオルガノ(ポリ)シロキサンを使用する場合は、これを、ケイ素化合物の全重量に対し、有利には15重量%までの量で使用する。

式(Ⅲ)のシランないしはその部分加水分解物ならびに式(Ⅳ)のオルガノ(ポリ)シロキサンの使用は本発明による方法の際には有利ではない。

本発明による方法の第1工程では有利には式(Ⅰ)のシランおよび/またはその加水分解物、特にRがメチル基またはビニル基であるもの、および式(Ⅱ)のシランおよび/またはその加水分解物からなる混合物を、Si-単位に対し、有利には0.5~1~1.5:1、特に有利には0.6:1~1:1のモル比で使用する。その際式(Ⅰ)中のR¹は式(Ⅱ)中のR²と同じものを表わす。

本発明による方法において、第1工程では式(Ⅰ)のシランおよび/またはその加水分解物、式(Ⅱ)のシランおよび/またはその部分加水分解物ならびに場合ににより式(Ⅲ)のオルガノケイ素化合物および/ま

1個以上が塩基性の官能基を有する有機基を表わす場合は、なお追加してこの基を中和するに必要な酸の量を加えなければならない。

本発明による方法の第1工程で加水分解の際生じるアルコールを加水分解中または後で、特に後で全部または一部除去する。アルコールの種類ないしは使用した水の量に応じて蒸留液は一定の量の水を含有してもよい。有利には該アルコールは加水分解の後、反応材料が均一に残るような程度で留去する。

特に有利には、生じたアルコールの全重量に対し、5.0~9.0重量%のアルコールを蒸留により除去する。

本発明による方法の第1工程を有利には20℃~反応材の沸とう温度までの温度で、特に有利には反応材の沸とう温度、および有利には90.0および110.0 hPaの間の圧力で行う。

本発明による方法の第1工程は有利には3.0分から5.時間、特に有利には1~3時間の後に終了させる。

本発明による方法の第1工程の終了後、塩基を、少なくとも塩基性反応材料を達成に必要な量で、場合により別の物質ならびに水に不溶性の有機溶剤を加える。その際使用したそれぞれの塩基に応じて一般に蒸留前の第2工程の反応物の全重量に対して、0.02~2.0重量%の範囲の塩基の量が必要である。

有利には第2工程で、pH値が8.0~14.0の、

有利には9.0～12.0の範囲にあるように塩基を加える。

塩基としては本発明による方法の第2段階では、またこれまでも重合反応の際の触媒として使用した、すべての塩基を使用することができる。

このような塩基の例としてはアルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム、アルカリ金属シリコネート、例えばナトリウムシリコネートおよびカリウムシリコネート、アミン、例えばメチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンおよびn-ブチルアミン、アンモニウム化合物、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシドおよびベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドで、その際水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミンおよびベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが有利で水酸ナトリウム、水酸化カリウムおよびメチルアミンは特に有利である。

水に不溶性の有機溶剤の概念とは以下において室温および周囲雰囲気の下で水と最大1g/lまでの量で混和し得る溶剤と解すべきである。

水に不溶性の有機溶剤に列する例は炭化水素、例えばペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびo, m, p-キシレンで、その

間トルエンおよびo, m, p-キシレンが特に有利である。

本発明による方法の第2工程で使われる水に不溶性の有機溶剤は、均質な反応材料を得るために充分であるような量で使用する。その際、そのうちの蒸留前の第2工程の反応材料の全重量に対し、有利には5.0重量%まで、特に有利には4.0重量%までの水に不溶性の有機溶剤の量を使用する。特に第1工程でアルコールおよび場合により水を留去した容量部の水に不溶性の有機溶剤を加える。

本発明による方法の第2工程で行う蒸留の際には、反応混合物に含有される水ならびに残留アルコールを完全にはしは殆ど完全に留去し、その際場合により水に不溶性の有機溶剤も一緒に留去する。

本発明による方法の第2工程で行う蒸留は有利には塩基添加の後直に始める。該蒸留はアルコキシ基および/またはヒドロキシ基含有のオルガノポリシロキサン樹脂ないしは低級アルコキシおよび/またはヒドロキシ基含有物を有するオルガノポリシロキサン樹脂を造成するために必要である。

第1工程の酸性反応材料に第2工程で塩基を添加する際に僅かな量で塩が生成するが、これは第2工程での蒸留の後に沈澱させることができる。しかし本発明の枠内では場合により沈澱する塩は第2工程での均質な反応材料の概念に関して、無視して置くべきである。

本発明による方法の第2工程は有利には反応材料の沸とう温度および9.00および11.00 kPaの間の圧力で行う。

本発明による方法の第2工程は有利には0.5から5時間、特に有利には1から3時間の後に終結させる。

本発明による方法の第2工程の終了の後第3工程で該均一の反応混合物を酸で中和し、場合によりなお存在する水およびアルコールを留去し沈澱した塩を除去する。

中和するために酸としては第1工程で残ったすべての酸が適するが、その際有利には第1工程と同じ酸を使用する。

本発明による方法の第3工程での中和に水で希釈した酸を使用するおよび/または第2工程での蒸留が完全でなかった場合には第3工程で水を留去しなければならない。その際蒸留の後反応材料中に存在する塩は完全に沈澱する。水に不溶性の有機溶剤の種類に応じて、特にトルエンおよびキシレンの際にはこの有機溶剤を有する混合物中の水を留去する。

本発明による方法の第3工程での中和のために無水の酸を使用するおよび第2工程における留去が水に関して完全であった場合には、第3工程における留去を放棄することができ、その際中和で生成した塩は直に沈澱する。

次いで該沈澱した塩を有利には反応混合物の濾過により除去することができる。

本発明による方法の第3工程の終了後本発明により製造された、水に不溶性の有機溶剤を含有するオルガノポリシロキサン樹脂から場合により第4工程で水に不溶性の、有機溶剤を除去する。このことは有利には噴霧乾燥により行う。

その際噴霧乾燥は有利には不活性ガス、例えば窒素のもとに行う。入口温度はそれぞれの使用した水に不溶性の有機溶剤により有利には60～350℃の間および出口温度は有利には50～200℃の間にある。その際塩水に不溶性の有機溶剤を再び再生することができる。

本発明による方法の有利な実施態様によればヘキサメチルジシロキサンおよび/またはトリメチルエトキシシランの場合により1.3-ジヒドロキシテトラメチルジシロキサンおよび/またはジヒドロキシテトラメチルシランおよびテトラエトキシシランおよび/またはその部分加水分解物との混合物で

第1工程で

水および、蒸留前の第1工程の反応材料1.00.0gに対し、0.2～5.0ミリモルの酸と混合し、反応材料の沸とう温度および9.00および11.00 kPaの間の圧力で反応させ生じたエタノールを留去し、

第2工程で

第1工程で得られた均一な反応材料を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびメチルアミンからなるグループから選んだ塩基および水に不溶性の有機溶剤に特にトルエンまたはキシレンの存在で、反応材料の沸とう温度および9.0・0および1.1・0.0 hPaの間の圧力で反応させ、その際水ならびにエタノールを完全ないし殆ど完全に留去し、

第3工程で、

第2工程で得られた均質の反応材料を酸で中和し、場合により水およびエタノールを完全に留去し中和の際に生じ、沈殿した塩を濾別しならびに場合により

第4工程で

第3工程で得られた反応材料を真空雰囲気中で噴霧乾燥する。

本発明による方法の特に有利な実施態様によれば、ヘキサメチルジシロキサンおよび/またはトリメチルエトキシシランを場合により1、3-ジビニルテトラメチルジシロキサンおよび/またはビニルジメチルエトキシシランおよびテトラエトキシシランおよび/またはその部分加水分解物との混合物で、

第1工程で、

水および、留去前の第1工程の反応材料の全重量に対してHCl、1.0・0から5.0・0 ppmと混合した反応材料の沸とう温度および9.0・0および1.1・0.0 hPaの間の圧力で反応させおよび、生じるエタノールの全量に對

し、生じたエタノールの約7.0重量%を留去し、

第2工程で、

第1工程で得られた均一の反応材料を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびメチルアミンからなるグループから選んだ塩基、水に不溶性の有機溶剤としてのトルエンまたはキシレンの存在で反応材の沸とう温度および9.0・0および1.1・0.0 hPaの間の圧力で反応させ、その際水ならびにエタノールを完全ないしは殆ど完全に留去し、

第3工程で、

第2工程で得られた均一の反応材をHClで中和し、水および場合によりエタノールを完全に留去しおよび中和の際に生じ、沈殿した塩を濾別しならびに場合により

第4工程で

第3工程で得られた反応材料を真空雰囲気中で噴霧乾燥する。

本発明による方法の際に第4工程を行わない場合は、オルガノポリシロキサン樹脂は通例水に不溶性の有機溶剤との混合物でいわゆる樹脂濃縮物として沈澱する。

本発明によるオルガノポリシロキサン樹脂は平均分子重量有利には、5.0・0～1.0・0・0・0 g/molを有し、平均してアルコキシ基はないかまたは、4官能度のSi単位(SiO_{4/2})に対して、最高で6モルパーセ

ントまで、ヒドロキシ基はないか、または、オルガノポリシロキサン樹脂の全重量に對し最高0.5重量%を有する。本発明によるオルガノポリシロキサン樹脂は少なくとも一部は、しかし有利には完全に、液状のオルガノポリシロキサンに可溶である。

本発明によるオルガノポリシロキサン樹脂の例としては、Mがメチル基と同じでXとYの比が0.6:1～1:1を有する[M_{0.6}Si₁O_{1.2}]_n[Si₁O_{4/2}]_mならびにMがテチル基に同じで、Vがビニル基と同じで(X+Y):Zの比が0.6:1～1:1およびX:Yの比が9.8:2～6.0:4.0を有する[M_{0.6}Si₁O_{1.2}]_n[M_{0.2}V₁Si₁O_{1.2}]_m[Si₁O_{4/2}]_pである。

本発明による方法は、それが実施に際して簡単であり、極めて良く再現できかつ高い空間-時間収率を与える利点がある。使用した水に不溶性の有機溶剤ならびにアルコールは簡単な方法で再生することができる。さらに利点は、本発明による方法の懸液/液相分離を行なわないのでそれによつての収率損失がないことにある。

均一な反応保持および低い酸濃度に基づいて低分子樹脂成分のただ僅かの成分を有する樹脂が生じる。

本発明による方法によれば高い純度でアルコキシおよび/またはヒドロキシ基のないもしくはアルコキシ基および/またはヒドロキシ基の低含有量のオルガ

ノポリシロキサン樹脂が得られる。これは高い保存性を有し高い保存性を有する生成物にさらに加工するのにすぐれる。従つて本発明による樹脂から噴霧乾燥によりすぐれた粉末を製造することができる。

オルガノポリシロキサン粉末の製造のために第4工程で行われる噴霧乾燥を有する本発明による方法は、該樹脂が噴霧乾燥においても変化することなくかつ得られた粉末は高い溶液運動学的係数を持つて生じる利点がある。その上本発明によるオルガノポリシロキサン樹脂粉末は、それが本質的に有機溶剤がなく生じ良好な保存性を有する利点がある。

本発明によるオルガノポリシロキサン樹脂粉末は平均粒子大ききと有利には1～5.0・0 μmを有する。本発明によるオルガノポリシロキサン樹脂粉末は少なくとも一部は、有利には完全に、オルガノポリシロキサンおよび普通有機溶剤に可溶である。有機溶剤、例えばトルエン、アセトン、ヘキサンおよびテトラヒドロフランに本発明によるオルガノポリシロキサン樹脂粉末は著しく溶解するが、一方低級アルコール、例えばメタノールおよびエタノールにはただ一部溶解するにすぎない。

本発明によるオルガノポリシロキサン樹脂は、またこれまでのオルガノポリシロキサン樹脂を使用できるすべての使用に適している。こうして本発明によるオルガノポリシロキサン樹脂ないしは濃縮液およびオル

ガノポリシロキサン樹脂粉末を例えば気泡安定剤として、抑泡剤、ドナー、ラッカーおよび他の填層系、例えば底塗液材への添加剤として使用することができる。しかしまたこれらは揮水性高分散ゲイ酸の代りに合成樹脂、特にシリコンゴムにおける充填剤として使用することができる。

以下に続く例ではすべての数値は、他に何ら指示のない限り、重量での部および%に関する。他に指示がない限りは以下に続く例は周囲の雰囲気圧力とすなわち約100.0 kPaで、および室温ですなわち約20℃でないしは、追加して加熱または冷却することなく室温で反応剤を一緒にした際調整された温度で行う。例に挙げた粘度数値の全部は温度25℃に関するものである。

例 1

4.0%のSiO₂成分を有するテトラエトキシシラン90.0g、(Vacker-Chemie, Gmbh、ミュンヘンからT.E.S.40として市販)およびヘキサメチルジシロキサン36.5gに水210gおよび2.0%の塩酸1.9gを加え温度78℃で2.5時間の間環流のもと加熱した。引き続いて1時間以内に、蒸留物48.0gを採取した。得られた蒸留物は水1.0%およびエタノール9.0%を含有していた。次いでその均一な反応混合物をトルエン55.7gおよびNaOH2.5%水溶液4gと混合し揮発性成分45.7gを留去した。得られた蒸

留物はエタノール4.7%に、水3.8%におよびトルエン1.5%になっていた。引き続いてその均一な反応混合物を2.0%の塩酸2mlで中和し揮発成分12.1gを留去した。この蒸留物はエタノール3.4%、水0.1%およびトルエン9.6.0%を含有していた。完全に沈殿した塩化ナトリウムを次いで濾別した。

こうして樹脂分7.4.7重量%および粘度29.4mPa/sを有するトルエンの中性オルガノポリシロキサン樹脂溶液95.2g(理論値の9.8%)を得た。

室温で樹脂溶液を2ヶ月の保存の後にその粘度は変化していなかった。

4官能度のSi単位(SiO₄/g)に関しては樹脂はNMR測定によれば残留エトキシ含有率5.6モル%を有する。

樹脂溶液をトルエンで樹脂分5.0%に希釈するとできた溶液は粘度3.8mPa/sおよびQH含有率0.24%を有していた。

そのゲルクロマトグラフィーグラフは低分子留分17.5% (溶離液量: 15.1ml) 中間分子留分4.3.2% (溶離液量: 13.9ml) および高分子留分3.9.3% (溶離液量: 12.7ml) の成分を有する3分子重量分を示した。

樹脂溶液からは蒸気流での噴霧乾燥により平均粒子径が2.0μmを有する樹脂粉末が生じた(導入温度: 160℃、排出温度: 130℃)。

この樹脂粉末は普通の有機溶剤、例えばトルエンおよびキシレン、およびシロキサンで完全に可溶である。

トルエンのこの粉末の5.0%溶液は粘度3.8mPa/sおよびQH含有率0.24%を有する。本発明によるオルガノポリシロキサン樹脂はこうして乾燥工程によっても変化しなかった。

例 2

4.0%のSiO₂成分を有するテトラエトキシシラン90.0g、ヘキサメチルジシロキサン36.0gおよび1.3-ジビニルテトラメチルジシロキサン55.4gに水210gおよびエタノールでの5.0%のパラトルエンスルホン酸3.6gを加え78℃の温度で2.5時間の間環流で加熱した。引き続いて1時間以内に蒸留物48.3gを採取した。得られた蒸留物は水1.1%エタノール8.9%を含有していた。

次いで均一の反応混合物をトルエン56.1gおよびメチルアミン4.0%の水溶液6.4gと混合し揮発成分64.3gを留去した。得られた蒸留物は水2.4%、エタノール3.6%およびトルエン4.0%を含有していた。次いで均一の反応混合物を5.0%のパラトルエンスルホン酸のエタノール溶液で中和し完全に沈殿した塩を濾別した。

こうして樹脂分8.0.0重量%および粘度25.3mPa/sを有するトルエンの中性オルガノポリシロキサン

樹脂溶液93.9g(理論値の9.8%)を得た。

4官能度のSi単位(SiO₄/g)に関しては樹脂はNMR測定によれば残留エトキシ含有率4.2モル%である。

樹脂溶液をトルエンで樹脂分5.0%に希釈すればできた溶液は粘度3.0mPa/sおよびQH含有率0.20%を有する。

樹脂溶液は例1での記載に相当してトルエンおよびシロキサンに完全に可溶の樹脂粉末に噴霧乾燥することができる。

例 3

4.0%のSiO₂成分を有するテトラエトキシシラン90.0g、ヘキサメチルジシロキサン36.0gおよび1.3-ジビニルテトラメチルジシロキサン55.4gに水210gおよび2.0%の塩酸水溶液1.9gを加え78℃の温度で2.5時間の間環流で加熱した。引き続いて1時間以内に蒸留物48.3gを採取した。得られた蒸留物は水1.1%およびエタノール8.9%を含有していた。

次いで均一の反応混合物をトルエン56.1gおよびNaOH2.5%水溶液4gと混合し揮発成分54.9gを留去した。得られた蒸留物は水2.8%、エタノール4.2%およびトルエン3.0%を含有していた。次いで均一の反応混合物を2.0%の塩酸水溶液2.1mlで中和し、揮発性成分9.9gを留去し完全に沈殿した

特表平7-502779 (9)

塩を識別した。残得られた蒸留物は水0.02%、エタノール0.4%およびトルエン99.58%を含有していた。

こうして固体含有率7.915%および粘度 $2.28 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を有するトルエンの中性のオルガノポリシロキサン樹脂溶液9.45 g (理論の98%)を得た。

4官能基のSi単位 ($\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$) に関してはNMR測定によれば該樹脂は残留エトキシ含有率4.0モル%を有する。

該樹脂濃縮物をトルエンで樹脂分5.0%に希釈するときは、できた溶液は粘度 $3.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ およびOH含有率0.19%を有していた。

ゲルクロマトグラフィーグラフは低分子留分2.01% (溶離液量: $1.5 \cdot 1 \text{ ml}$)、中間分子留分44.8% (溶離液量: $1.3 \cdot 9 \text{ ml}$) および高分子留分35.1% (溶離液量: $1.2 \cdot 7 \text{ ml}$) の成分を有する3分子量留分を示した。

該樹脂濃縮物を例1までの記載に相当してトルエンおよびシロキサンに完全に可溶の樹脂粉末に噴霧乾燥することができる。

比較例1

4.0%の $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ 成分を有するテトラエトキシシラン9.00 g およびヘキサメチルジシロキサン3.65 g に水2.10 g および2.0%塩酸1.0 g を加え78℃の温度で2.5時間の間環流の下に加熱した。引き続

いて該均一の反応混合物を NaOH の2.5%水溶液4 g と混合した。約20.0 g の揮発性成分を分離した後には反応混合物の粘度はあまり増加し、オルガノポリシロキサン樹脂は沈殿し該反応混合物は不均一になった。

比較例2

4.0%の $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ 成分を有するテトラエトキシシラン9.00 g およびヘキサメチルジシロキサン3.65 g に水2.10 g および2.0%の塩酸1.9 g を加え2.5時間の間環流で加熱した。引き続いて1時間以内に蒸留物48.0 g を採取した。

次いで均一な反応混合物をトルエン55.7 g および NaOH の2.5%水溶液4 g と混合し環流の下2時間加熱した。引き続いて均一な反応混合物を2.0%の塩酸2.1 ml で中和し、次いで揮発性成分5.78 g を留去し樹脂溶液から蒸留により完全に沈殿した塩化ナトリウムを除去した。

こうして樹脂分7.43重量%および粘度 $1.48 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を有するトルエンの中性のオルガノポリシロキサン樹脂液9.57 g を得た。

該樹脂濃縮物をトルエンで5.0%の樹脂分に希釈すれば、できた溶液は粘度 $3.67 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ およびOH含有率0.78%を有する。

ゲルクロマトグラフィーグラフは例1からの3つの物長ある分子重量留分を示さなかった。

粘度 $7.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を有するトリメチルシリル末端のポリジメチルシロキサンそのつど1.5.0部を比較例2 (混合物A) からの樹脂濃縮物1.34.6部、ないしは例1 (混合物B) からの樹脂濃縮物1.33.8部と混合した。引き続いて該混合物から1.3.0℃および5 hPaの圧力で有機溶剤を除去した (生成物A、生成物B)。引き続いてその粘度を直後ないしは保存後測定した。

	粘度 製造後	粘度 2日後	粘度 18日後
生成物A	$6820 \text{ mPa} \cdot \text{s}$	$8789 \text{ mPa} \cdot \text{s}$	—
生成物B	$1358 \text{ mPa} \cdot \text{s}$	—	$1357 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

例1は、生成物Aが生成物Bよりも明確に高い粘度および優れた粘度安定性を有していることを示す。

比較例3

4.0%の $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ 成分を有するテトラエトキシシラン9.00 g、ヘキサメチルジシロキサン3.00 g および1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン4.7 g に水4.30 g および2.0%の塩酸6.6 g を加え2.5時間の間環流で加熱した。次いで該不均一反応混合物をトルエン100.0 g および水8.00 g と混合し水性相から有機相を分離した。次いで該有機相に NaOH 2.5%の水溶液4 g を加え水およびエタノールを完全に除去するため11.0℃の温度により温度まで揮発性

成分を留去した。それから反応混合物を2.0%の塩酸2.1 ml で中和し引き続いて、トルエンでの8.0%の樹脂分になるように揮発性成分を留去した。次いで得られた樹脂溶液から蒸留により完全に沈殿した塩化ナトリウムを除去した。

該樹脂溶液は粘度 $3.02 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を有する。4官能基の $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ 単位 ($\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$) に関してはNMR測定によれば該樹脂は残留エトキシ含有率4モル%を有する。

該樹脂濃縮物をトルエンで樹脂分5.0%に希釈すれば、できた溶液は粘度 $3.14 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ およびOH含有率0.25%を有する。

ゲルクロマトグラフィーグラフは低分子留分3.6% (溶離液量: $1.5 \cdot 1 \text{ ml}$)、中間分子留分38.8% (溶離液量: $1.3 \cdot 9 \text{ ml}$) および高分子留分25.2% (溶離液量: $1.2 \cdot 7 \text{ ml}$) の成分を有する3分子量留分を示した。